

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060439

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl.

C08F265/06
C08L 51/00

(21)Application number : 2000-244765

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 11.08.2000

(72)Inventor : OSAKO NOBUYUKI
ITO KOICHI

(54) COPOLYMER HAVING MULTILAYER STRUCTURE AND METHACRYLIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic copolymer of a multilayer structure, excellent in impact resistance, transparency and weatherability, and a methacrylic resin composition made by using the same.

SOLUTION: The acrylic copolymer of a multilayer structure contains an inner rubbery polymer layer (b) obtained by polymerizing a monomer mixture comprising an alkyl methacrylate, an alkyl acrylate, an aromatic vinyl monomer, an unsaturated nitrile monomer and other copolymerizable monomers and a mixture comprising a crosslinking agent and a grafting agent, and a graft polymer layer (c) obtained by polymerizing a monomer mixture comprising an alkyl methacrylate, an alkyl acrylate, an aromatic vinyl monomer, an unsaturated nitrile monomer and other copolymerizable monomers, wherein at least one of the layer (b) and the layer (c) is made by polymerizing a mixture containing an unsaturated nitrile monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60439

(P 2 0 0 2 - 6 0 4 3 9 A)

(43) 公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C08F265/06		C08F265/06	4J002
C08L 51/00		C08L 51/00	4J026

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-244765 (P 2000-244765)	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目 6 番41号
(22) 出願日	平成12年 8 月11日 (2000. 8. 11)	(72) 発明者	大迫 信行 広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(72) 発明者	伊藤 公一 広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層構造共重合体及びメタクリル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、透明性及び耐候性に優れたアクリル系多層構造共重合体、並びにそれを用いたメタクリル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、芳香族ビニル単量体、不飽和ニトリル単量体、その他の共重合可能な単量体からなる単量体混合物と、架橋剤およびグラフト交叉剤とからなる混合物とを重合してなるゴム状重合体内層 (b)、及び、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレート、芳香族ビニル単量体、不飽和ニトリル単量体、その他の共重合可能な単量体からなる単量体混合物を重合して得られるグラフト重合体層 (c) を含んでなり、層 (b) と層 (c) との少なくとも一方が不飽和ニトリル単量体を含有する混合物を重合してなるアクリル系多層構造共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート0～49質量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート30～99質量%、芳香族ビニル単量体0～30質量%、不飽和ニトリル単量体0～50質量%およびその他の共重合可能な単量体0～30質量%からなる単量体混合物100質量部と、架橋剤0～10質量部およびグラフト交叉剤0.1～10質量部とからなる混合物とを重合してなるゴム状重合体内層(b)、及びゴム状重合体内層(b)の存在下に、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート50～99.9質量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～49.9質量%、芳香族ビニル単量体0～49.9質量%、不飽和ニトリル単量体0～50質量%およびその他の共重合可能な単量体0～30質量%からなる単量体混合物100質量部を重合して得られるグラフト重合体内層(c)を含んでなり、ゴム状重合体内層(b)とグラフト重合体内層(c)との少なくとも一方が不飽和ニトリル単量体を0.1質量%以上含有する混合物を重合してなるアクリル系多層構造共重合体。

【請求項2】 メチルメタクリレート単位を主成分とするメタクリル樹脂1～99質量%と、請求項1に記載のアクリル系多層構造共重合体1～99質量%とからなるメタクリル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性、透明性及び耐候性に優れたアクリル系多層構造共重合体、並びにそれを用いたメタクリル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂材料の耐衝撃性を向上させることは、材料の用途拡大だけでなく、得られた成形品の薄肉化や大型化を可能にするなど、工業的な有用性が非常に大きく、これまで様々な検討が行われてきた。

【0003】ガラス転移温度や弾性率の低いゴム成分を樹脂マトリックス中に分散させた樹脂材料は、その優れた耐衝撃性を特長として工業化されている。

【0004】例えば、特公昭55-27576号公報には、第1段の硬質重合体と中間段のゴム弾性重合体と第3段の硬質重合体からなる多段、逐次重合体を製造する方法が開示されている。この方法では第1段でグラフト化剤、および架橋剤を用いることにより、低ヘイズの耐衝撃樹脂組成物が得られる。しかし、この樹脂組成物は衝撃強度が小さく、実用的な使用範囲が制限される。

【0005】また、特許第2796595号公報には、重合体の存在下、最外層として不飽和ニトリル単位を構成成分とする多層構造重合体が開示されている。この多層構造重合体の耐衝撃性は高いが、透明性及び耐候性が十分でない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、このような現状に鑑み、上記のような問題のない、耐衝撃性、透明性及び耐候性に優れたアクリル系多層構造重合体、並びにそれを用いたメタクリル系樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の組成からなるアクリル系多層構造共重合体によって上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート0～49質量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート30～99質量%、芳香族ビニル単量体0～30質量%、不飽和ニトリル単量体0～50質量%およびその他の共重合可能な単量体0～30質量%からなる単量体混合物100質量部と、架橋剤0～10質量部およびグラフト交叉剤0.1～10質量部とからなる混合物とを重合してなるゴム状重合体内層(b)、及びゴム状重合体内層(b)の存在下に、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート50～99.9質量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～49.9質量%、芳香族ビニル単量体0～49.9質量%、不飽和ニトリル単量体0～50質量%およびその他の共重合可能な単量体0～30質量%からなる単量体混合物100質量部を重合して得られるグラフト重合体内層(c)を含んでなり、ゴム状重合体内層(b)とグラフト重合体内層(c)との少なくとも一方が不飽和ニトリル単量体を0.1質量%以上含有する混合物を重合してなるアクリル系多層構造共重合体にある。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル系多層構造共重合体は、ゴム状重合体内層(b)及びグラフト重合体内層(c)を含む少なくとも2層構造の共重合体である。

【0010】ゴム状重合体内層(b)は、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート単位0～49質量%、好ましくは0～40質量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート30～99質量%、好ましくは35～80質量%、芳香族ビニル系単量体0～30質量%、好ましくは1～20質量%、不飽和ニトリル単量体0～50質量%、好ましくは0～40質量%およびその他の共重合可能な単量体0～30質量%からなる単量体混合物100質量部と、架橋剤0～10質量部およびグラフト交叉剤0.1～10質量部とからなる混合物とを重合して得られる重合体から構成されるゴム状の内層である。これらの範囲を逸脱すると、透明性、色調、外観の温度依存性の劣ったものになる。ゴム状重合体内層(b)は、ゴム状重合体内層(b-1)、(b-2)等2層以上から構成されてもよい。

【0011】本発明におけるゴム状重合体とは、単独で重合したときのガラス転移温度が使用環境温度より低い重合体のことである。ゴム状重合体とするためには、単独で重合した場合のガラス点転移温度が低いアルキルアクリレートとを30質量%以上含むことが必要である。

【0012】ここで用いられるアルキル基の炭素数が1~4のアルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート等が挙げられる。アルキル基の炭素数が1~8のアルキルアクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。芳香族ビニル単量体としてはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0013】その他の共重合可能な単量体としては、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート等が挙げられる。

【0014】架橋剤としては、エチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールのアクリル酸あるいはメタクリル酸のジエステル、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられる。

【0015】また、グラフト交叉剤としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸のアリル、メタリル、クロチルエステル等が挙げられる。

【0016】架橋剤は、それが有する複数の官能基の反応性の実質的に全て等しく、主に層内の架橋を形成するが、グラフト交叉剤は、それが有する複数の官能基の内、少なくとも一つが他と反応性が異なり、その反応性の差のため層間の化学結合を有効に形成せしめる働きがある。ゴム状重合体内層(b)における架橋剤およびグラフト交叉剤の使用量は前記の範囲である。

【0017】グラフト重合体層(c)は、アルキル基の炭素数が1~4のアルキルメタクリレート単位50~99.9質量%、好ましくは55~99質量%、アルキル基の炭素数が1~8のアルキルアクリレート0~49.9質量%、好ましくは0~45質量%、芳香族ビニル系単量体0~49.9質量%、好ましくは0~40質量%、不飽和ニトリル単量体0~50質量%、好ましくは0~30質量%およびその他の共重合可能な単量体0~30質量%からなる単量体混合物100質量部を重合して得られる重合体から構成される層である。

【0018】グラフト重合体層(c)に用いられる上記の単

量体は、ゴム状重合体内層(b)で記載したものと同等な単量体が使用できる。

【0019】グラフト重合体層(c)において、架橋剤やグラフト交叉剤を使用しても良い。

【0020】グラフト重合体層(c)を重合するにあたっては、連鎖移動剤を用いてグラフト率を調節することが望ましい。連鎖移動剤によるグラフト率の調節は、マトリックス樹脂との相溶性を向上させ、さらには本発明のメタクリル系樹脂組成物の流動性を良好にならしめる効果がある。グラフト率を調節するのに用いられる連鎖移動剤としてはアルキルメルカプタンの使用が望ましく、例えば*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等が挙げられる。

【0021】連鎖移動剤の使用量は、グラフト重合体層(c)の形成に使用される単量体混合物100質量部に対して0.01~10質量部の範囲が好ましい。

【0022】本発明のアクリル系多層構造共重合体を構成するゴム状重合体内層(b)とグラフト重合体層(c)との少なくとも一方が不飽和ニトリル単量体を0.1質量%以上含有する混合物を重合してなることが必要である。不飽和ニトリル単量体を含有することによって耐衝撃性が向上する。

【0023】本発明のアクリル系多層構造共重合体を構成する各層の含有量は、特に限定されないが、ゴム状内層重合体(b)が20~90質量%、グラフト層(c)が10~80質量%となるようにすることが好ましい。

【0024】本発明のアクリル系多層構造重合体においては、ゴム状重合体内層(b)の更に内層に重合体最内層(a)を設けることもできる。重合体最内層(a)の組成は特に限定されないが、アルキル基の炭素数が1~4のアルキルメタクリレート、アルキル基の炭素数が1~8のアルキルアクリレート、芳香族ビニル単量体、不飽和ニトリル単量体及びその他共重合可能な単量体から選ばれる単量体の混合物を重合して得られる重合体から構成される最内層が好ましい。これらの各単量体としてはゴム状内層重合体(a)で挙げた単量体が挙げられる。重合体最内層(a)の含有割合は、アクリル系多層構造重合体100質量%中、0~50質量%であることが好ましい。

【0025】重合体最内層(a)が存在すると、耐衝撃白化性が良好となる。

【0026】また本発明のアクリル系多層構造重合体においては、グラフト重合体層(c)の更に外側に重合体外層(d)を設けることもできる。この重合体外層(d)としては、アルキル基の炭素数が1~4のアルキルメタクリレート、アルキル基の炭素数が1~8のアルキルアクリレート、芳香族ビニル単量体、不飽和ニトリル単量体及びその他共重合可能な単量体から選ばれる単量体の混合物を重合して得られる重合体から構成される外層が好

ましい。重合体外層(d)によって、メタクリル樹脂への分散性が更に良好となる。これらの各単量体としてはゴム状内層重合体(a)で挙げた単量体が挙げられる。重合体外層(d)の含有割合は、アクリル系多層構造重合体全体100質量%中、0~50質量%であることが好ましい。

【0027】本発明のアクリル系多層構造共重合体は公知の乳化重合法により製造される。製造方法の一例を以下に示す。

【0028】反応容器に脱イオン水、必要があれば乳化剤を加えた後、ゴム状重合体内層(b)を構成する混合物を添加し重合する。そのゴム状重合体内層の存在下、グラフト重合体層(c)を構成する混合物を添加、重合してゴム状重合体内層(b)の周りに殻をつくり、所望のアクリル系多層構造共重合体を得る。

【0029】使用される重合開始剤は特に限定されないが、ラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ヘキシルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、過酸化水素等の過氧化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸化合物、過塩素酸化合物、過ホウ酸化合物、過酸化物と還元性スルホキシ化合物との組み合わせからなるレッドックス系開始剤が挙げられる。

【0030】重合温度は用いる重合開始剤の種類や量によって異なるが、40~120℃が好ましく、より好ましくは60~95℃である。

【0031】重合開始剤は、水相、単量体相のいずれか片方、または、双方に添加する方法を用いることができる。

【0032】乳化剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤が使用できるが、特にアニオン系の界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としてはオレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム系等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム系等のスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩等が挙げられる。

【0033】乳化重合法によって得られたポリマーラテックスは、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等公知の凝固法を用いることができる。酸凝固法としては、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸を使用することができ、塩凝固法としては、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム等の無機塩、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等

の有機塩を使用することができる。凝固された重合体はさらに洗浄、脱水、乾燥される。

【0034】以上のようにして得られた本発明のアクリル系多層構造共重合体の平均粒子径は特に限定されないが、良好な透明性(ヘイズ)、色調および流動性を維持する点において、平均粒子径は0.05~2.5μmの範囲のものが好ましく、さらには0.05~1.0μmの範囲のものがより好ましい。

【0035】本発明のメタクリル系樹脂組成物は、上記のアクリル系多層構造共重合体とメチルメタクリレート単位を主成分とするメタクリル樹脂を配合したものより構成される。すなわち、アクリル系多層構造共重合体1~99質量%とメチルメタクリレート単位を主成分とするメタクリル樹脂1~99質量%とからなるメタクリル系樹脂組成物である。かかるメタクリル系樹脂組成物は、透明性、耐候性及び耐衝撃性に優れる。

【0036】メタクリル樹脂中のメチルメタクリレート単位の比率が50質量%未満では透明性あるいは耐候性の劣ったものとなる。メタクリル樹脂中のメチルメタクリレート単位以外の成分としては、メチルメタクリレート以外のアルキルメタクリレート単位やアルキルアクリレート単位等が挙げられる。メタクリル樹脂は、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合等公知の重合方法によって得られる。

【0037】アクリル系多層構造共重合体とメタクリル樹脂の比率が上記範囲を逸脱するとヘイズ、色調の温度依存性、熔融樹脂の流動性の劣ったものとなる。

【0038】アクリル系多層構造共重合体とメタクリル樹脂との組成物を形成するための混合方法は特に限定されないが、熔融混合する方法が理想的である。熔融混合に先立って、必要があれば、ヒンダードフェノール系、フォスファイト系、チオエーテル系等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、有機ニッケル系等の光安定剤、あるいは滑剤、可塑剤、染料、充填剤等を適宜加え、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等で樹脂と混合した後、ミキシングロール、スクリュエ型押出し機を用いて150~300℃で熔融混練することによってアクリル系多層構造共重合体とメタクリル樹脂とからなるメタクリル系樹脂組成物を得ることができる。

【0039】かくして得られたメタクリル系樹脂組成物を押出成形機、射出成形機等により成形することにより、透明性、耐候性及び耐衝撃性に優れ、シート、射出成型品、押出板等に有用である。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによりなんら制限を受けるものではない。

【0041】実施例中の「部」は質量部、「%」は質量%を示す。また、実施例に用いる略号は以下の化合物を示

す。

乳化剤(1):モノ(ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル)リン酸40%とジ(ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル)リン酸60%混合物の水酸化ナトリウム部分中和物

実施例に示した諸特性の測定は下記の方法に従って実施した。

アイゾット衝撃強度の測定

ASTM D258に準拠した方法により行った。

【0042】ヘイズの測定

日精樹脂製PS60E9ASE射出成形機を用い、シリンダー温度260℃で100×50×2mmの試験片を作製し、村上色彩研究所の反射・透過率計HR-100を用いてASTM-D1003に基づいて測定を行った。

【0043】〔実施例1〕還流冷却器付き反応容器にイオン交換水122部を加え、80℃に昇温し、硫酸鉄(II)7水和物6×10⁻³部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩1.5×10⁻⁴部、ロンガリット0.3部添加した後、メチルメタクリレート11部、ブチルアクリレート8部、スチレン1.6部、アリルメタクリレート0.07部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.6部および α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.09部、 α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.1部と乳化剤(1)0.8部の混合物の1/15量を添加し、15分保持した。その後、残りの単量体・乳化剤混合物を水に対する1時間当たり、9.76部ずつ連続的に添加し、その後、1時間保持して重合体最内層(a)の重合を行った。ついでこのラテックスの存在下、ロンガリット0.3部を加えた後、15分保持し、ブチルアクリレート25部、スチレン5部、アリルメタクリレート0.2部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.07部および α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.1部と乳化剤(1)0.5部からなる単量体混合物を1時間当たり4.88部ずつ連続的に全量添加した後、2時間保持して、ゴム状重合体内層(b-1)の重合を行った。ついで、このラテックスの存在下、ロンガリット0.2部を加え、15分保持した後、アクリロニトリル7.5部、ブチルアクリレート19.8部、スチレン2.7部、アリルメタクリレート0.2部、 α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.1部からなる単量体混合物を1時間当たり12.2部ずつ連続的に全量添加した後、1時間保持してゴム状重合体内層(b-2)の重合を行った。ついで、このラテックスの存在下、SFS0.2部を加え、15分保持した後、メチルメタクリレート19部、メチルアクリレート1部、 α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.1部、 n -オクチルメルカプタン0.5部からなる単量体混合物を1時間当たり12.2部ずつ連続的に全量添加した後、1時間保持して、グラフト重合体層(c)の重合を行い、

アクリル系多層構造共重合体ラテックスを得た。得られたラテックスを酢酸カルシウム水溶液で凝固した後、洗浄、脱水、乾燥を行いアクリル系多層構造共重合体の粉末を得た。得られた粉末45部とメチルメタクリレート単位97部、メチルアクリレート単位3部からなるメタクリル樹脂55部をヘンシェルミキサーで混合した後、直径30mmの二軸押出機を用いて、シリンダー温度230~270℃、ダイ温度260℃で熔融混練し、得られたペレット状のメタクリル系樹脂組成物を射出成形あるいは、押出成形して、試験片を得た。

【0044】実施例2

還流冷却器付き反応容器にイオン交換水122部を加え、80℃に昇温し、硫酸鉄(II)7水和物6×10⁻³部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩1.5×10⁻⁴部、ロンガリット0.3部添加した後、メチルメタクリレート11部、ブチルアクリレート8部、スチレン1.6部、アリルメタクリレート0.2部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.07部および α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.09部、 α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.1部と乳化剤(1)0.5部の混合物の1/15量を添加し、15分保持した。その後、残りの単量体・乳化剤混合物を1時間当たり9.76部ずつ連続的に全量添加し、その後、1時間保持して重合体最内層(a)の重合を行った。ついでこのラテックスの存在下、ロンガリット0.3部を加えた後、15分保持し、ブチルアクリレート25部、スチレン5部、アリルメタクリレート0.2部、アクリロニトリル4部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.07および α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.1部と乳化剤(1)0.5部からなる単量体混合物を1時間当たり11.4部ずつ連続的に全量添加した後、2時間保持して、ゴム状重合体内層(b)の重合を行った。ついで、このラテックスの存在下、ロンガリット0.2部を加え、15分保持した後、メチルメタクリレート95部、メチルアクリレート5部、 α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.1部、 n -オクチルメルカプタン0.5部からなる単量体混合物を1時間当たり12.2部ずつ連続的に全量添加した後、1時間保持して、グラフト重合体層(c)の重合を行い、アクリル系多層構造共重合体ラテックスを得た。

【0045】以下、実施例1と同様に操作して試験片を得た。

【0046】比較例1

還流冷却器付き反応容器にイオン交換水122部を加え、80℃に昇温し、硫酸鉄(II)7水和物6×10⁻³部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩1.5×10⁻⁴部、ロンガリット0.3部添加した後、メチルメタクリレート11部、ブチルアクリレート8部、スチレン1.6部、アリルメタクリレート0.2部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.07および α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.09部と乳化剤(1)0.5部の混合物の1/15量を添加し、15分保持した。その後、残りの単量体・乳化剤混合物を1時間当たり9.76部ずつ連続的に全量添加し、その後、1時間保持して重合体最内層(a)の重合を行った。ついでこのラテックスの存在下、ロンガリット0.3部を加えた後、15分保持し、ブチルアクリレート25部、スチレン5部、アリルメタクリレート0.2部、アクリロニトリル4部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.07および α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.1部と乳化剤(1)0.5部からなる単量体混合物を1時間当たり11.4部ずつ連続的に全量添加した後、2時間保持して、ゴム状重合体内層(b)の重合を行った。ついで、このラテックスの存在下、ロンガリット0.2部を加え、15分保持した後、メチルメタクリレート95部、メチルアクリレート5部、 α -ヘキシルヒドロパーオキシド0.1部、 n -オクチルメルカプタン0.5部からなる単量体混合物を1時間当たり12.2部ずつ連続的に全量添加した後、1時間保持して、グラフト重合体層(c)の重合を行い、

ーブチルヒドロパーオキシド 0.09 部、*t*-ヘキシルヒドロパーオキシド 0.1 部と乳化剤 (1) 0.5 部の混合物の 1/15 量を添加し、15 分保持した。その後、残りの単量体・乳化剤混合物を 1 時間当たり 9.76 部ずつ連続的に全量添加し、その後、1 時間保持して最内層重合体の重合を行った。ついでこのラテックスの存在下、ロンガリット 0.3 部を加えた後、15 分保持し、ブチルアクリレート 25 部、スチレン 5 部、アリルメタクリレート 0.2 部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート 0.07 部および *t*-ヘキシルヒドロパーオキシド 0.1 部と乳化剤 (1) 0.5 部からなる単量体混合物を 1 時間当たり 4.88 部ずつ連続的に全量添加した後、2 時間保持して、ゴム

状重合体内層の重合を行った。ついで、このラテックスの存在下、ロンガリット 0.2 部を加え、15 分保持した後、メチルメタクリレート 95 部、メチルアクリレート 5 部、*t*-ヘキシルヒドロパーオキシド 0.1 部、*n*-オクチルメルカプタン 0.5 部からなる単量体混合物を 1 時間当たり 12.2 部ずつ連続的に全量添加した後、1 時間保持して、グラフト重合体層の重合を行い、多層構造共重合体ラテックスを得た。以下、実施例 1 と同様に操作して試験片を得た。

【0047】以上の各例で得た試験片の評価結果を総括して表 1 に示す。

【0048】

【表 1】

	アイゾット衝撃強度 (J/m)	ヘイズ (%)
実施例 1	100	1.1
実施例 2	80	0.7
比較例 1	30	0.8

【0049】

【発明の効果】本発明のアクリル系多層構造共重合体は、メタクリル樹脂などの熱可塑性樹脂に配合することにより、透明性、耐候性を保持しつつ衝撃強度を著しく

20 向上することができる。このアクリル系多層構造共重合体を含む本発明のメタクリル系樹脂組成物は、上記諸物性に非常に優れた樹脂材料である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BG06W BN12X FD040 FD070
4J026 AA45 AA49 AC09 BA05 BA06
BA25 BA27 BA31 BA34 BA36
BB02 BB03 BB04 CA10 DA04
DA07 DA15 DB04 DB08 DB15
DB23 FA04 FA07 GA01 GA09